

研究玻璃转变本质的新起点——玻璃态的慢 β 弛豫

胡丽娜^①, 张春芝^①, 岳远征^{①②}, 边秀房^①

① 山东大学南校区材料液态结构及其遗传性教育部重点实验室, 济南 250061;

② 丹麦奥尔堡大学化学系, 奥尔堡 DK-9000, 丹麦

E-mail: hulina0850@mail.sdu.edu.cn

2009-05-17 收稿, 2009-08-08 接受

国家重点基础研究发展计划(编号: 2007CB613901)、国家自然科学基金(批准号: 50801041)和高等学校博士学科点专项科研基金(编号: 200804221041)资助项目

摘要 过冷液体在转变为玻璃的过程中, 有多种弛豫行为发生, 诸如 α 弛豫、慢 β 弛豫和快 β 弛豫等. 传统的玻璃转变理论以 α 弛豫作为研究玻璃本质的基础. 然而, 近年来有关慢 β 弛豫的研究表明, 慢 β 弛豫行为与 α 弛豫的性质密切相关, 其性质决定了 α 弛豫的特点, 是玻璃转变行为更微观层次的诱导和基础. 为阐明慢 β 弛豫在研究玻璃转变过程以及过冷态结构的重要意义, 综合评述了慢 β 弛豫在与 α 弛豫的相关性、慢 β 弛豫和 α 弛豫的接合方式、势能图景、过剩熵以及热力学唯象模型等研究领域的最新进展, 并指出了该领域今后的发展方向.

关键词

玻璃转变
 β 弛豫
液体的脆性
势能图景
过剩熵
玻松峰

玻璃转变本质是凝聚态物理研究领域中的重点和难点问题之一, 主要原因在于玻璃转变是过冷液体中微观结构多级弛豫行为的宏观体现, 是一个复杂的动力学不均匀过程. 这意味着, 随着弛豫时间的增加, 其过冷液体的弛豫机理通常也发生显著的变化: 原子振动 $\rightarrow$ 由几个原子组成的笼子运动(cage motion) $\rightarrow\beta$ 弛豫(也称为次弛豫或二级弛豫, the secondary relaxation) $\rightarrow\alpha$ 弛豫(或主弛豫, the primary relaxation)^[1]. 在不同的测量方法中, 不同的弛豫机理往往会有不同的表现形式. 图 1 给出了恒温条件下玻璃形成体随频率变化的介电损耗示意图. 可以看到, 位于最低频率段的是 α 弛豫峰, 紧随其后的是 β 弛豫峰.

传统的玻璃转变理论认为, α 弛豫行为对应研究体系中中程或长程尺度范围的协同结构重组运动, 是决定玻璃转变本质的关键, 而相对具有高频率(即较短弛豫时间)的 β 弛豫对玻璃转变过程的影响不大; α 弛豫是研究玻璃转变现象的起点. 基于这种认识, 人们给出了描述结构弛豫动力学以及玻璃转变热力

学的经典理论框架, 如经典的自由体积^[2]和构成熵理论^[3]. 然而, 1970年 Johari 和 Goldstein 对刚性分子中 β 弛豫行为的研究使得人们重新思考 β 弛豫对玻璃转变的影响问题^[4]. 人们逐渐认识到, 二级弛豫行为中存在两类不同频率的 β 弛豫, 快 β 弛豫和慢的 β 弛豫(也称为 Johari-Goldstein(JG)弛豫)^[5,6], 其中慢 β 弛豫, 即 JG 弛豫的特征对随后 α 弛豫特征具有决定性的影响: JG 弛豫行为是 α 弛豫行为的前驱或基础, 其行为

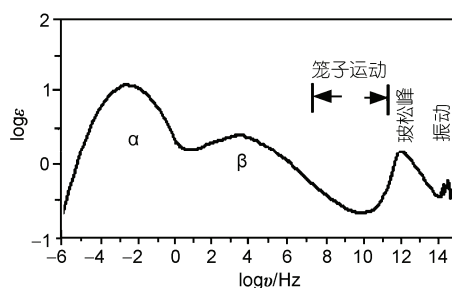


图 1 恒温条件下玻璃形成体随频率变化的介电损耗示意图

英文版见: Hu L N, Zhang C Z, Yue Y Z, et al. A new threshold of uncovering the nature of glass transition—the slow β relaxation in glassy states. Chinese Sci Bull, 2010, 55:457–472, doi: 10.1007/s11434-009-0711-4

特征似乎早于 α 弛豫就决定了物质不同的玻璃转变特性^[7,8]。因此,近年来慢 β 弛豫,即JG弛豫的重要性越来越被人们所关注,成为研究玻璃转变过程新的着眼点。

1 慢 β 弛豫(JG弛豫)

早在19世纪70年代,通过介电损耗实验^[4]、动态力学分析实验^[9]、核磁共振光谱仪以及声子相关光谱^[10, 11]等手段,人们陆续发现一些聚合物除了具有明显的 α 弛豫外,还具有 β 弛豫。当时,人们认为这些具有较高频率的 β 弛豫没有共同的动力学特征,仅仅由分子内局部结构的运动引起,如支链的运动、分子内部的振动行为等^[12]。考虑到玻璃转变行为主要取决于含有若干分子的协同重组区域的运动,这一类仅仅来源于分子内部的 β 弛豫行为对于玻璃转变过程就显得无足轻重。在后来的研究中,为了与JG弛豫相区别,这一类 β 弛豫经常被称之为快 β 弛豫,人们把它形象地归结为大量“笼”起来的、混乱无序的快速运动^[13]。

与来源于分子内局部结构的快 β 弛豫不同,慢 β 弛豫涉及到整个分子的运动。Johari和Goldstein的研究结果是揭示慢 β 弛豫重要性的里程碑^[4,5,14]。通过对一系列刚性分子(如氯苯-吡啶、二氯代苯-萘烷)的介电损耗曲线和介电常数进行研究,他们发现这些刚性玻璃的介电弛豫图谱与聚合物玻璃非常相似,即除了低频段的 α 弛豫峰,在较高频区可以看到较为明显的 β 弛豫峰(见图1)。因为刚性玻璃没有自由空间,也就是说,分子内部的结构无法运动,因此该研究结果表明这种 β 弛豫只能来源于分子间的相互作用,而不可能来源于分子内局部结构的运动。这一发现改变了以往对 β 弛豫的狭隘观点,促使人们重新去认识慢 β 弛豫的特点、与 α 弛豫的相互联系以及重新认识慢 β 弛豫在玻璃转变过程中的作用。从结构本质上区别于快 β 弛豫,JG弛豫来源于一定尺度范围内的各个分子不同程度的运动,是距离 α 弛豫最近的弛豫行为。另外,物质发生JG弛豫的温度范围与快 β 弛豫也不相同^[15]。关于弛豫的快慢分类,我们可以尝试用频率的概念来理解。研究证实,慢的 β 弛豫存在于大量的物质中,包括聚合物^[16]、离子熔体^[17]、小分子有机体^[5,6]等。

更为重要的是,大量的研究结果^[7,8,18,19]表明,JG弛豫在不同玻璃体中呈现出明显的共性和突出的特

点。首先,整个分子都参与到JG弛豫过程中,导致JG弛豫成为 α 弛豫的前驱或基础^[7,20]。这一定性描述可以从两个弛豫时间 $\tau_{\beta}(T)$ 与 τ_0 的定量关系上得到进一步证实和阐述^[21,22], $\tau_{\beta}(T)$ 表示JG弛豫的平均弛豫时间, τ_0 表示 α 弛豫平均时间 $\tau_{\alpha}(T)$ 在足够高温下的值或 $\tau_{\alpha}(T)$ 的最小数值(根据VFT公式, $\tau_{\alpha}=\tau_0\exp[E_{\alpha}/R(T-T_g)]$)。已经发现不同物质(如乙苯、17.2%氯苯-萘烷溶液和44%氯苯)中,JG弛豫的 $\tau_{\beta}(T)$ 与 α 弛豫中的 τ_0 相对应。这种对应性直观地反映出JG弛豫的动力学特征与 α 弛豫的最小时间具有密切联系,JG弛豫的不断进行最终决定了 α 弛豫的初始特征。JG弛豫的这一对应性特点是快 β 弛豫行为所不具备的,因此常常作为判断JG弛豫真伪的标准之一。JG弛豫的另一个显著特征在于,玻璃转变温度 T_g 和JG弛豫激活能 E_{β} 存在的普遍联系。玻璃态固体的JG弛豫随温度的变化符合Arrhenius公式:

$$\tau_{\beta} = \tau_{\infty} \exp[E_{\beta} / RT](T \leq T_g), \quad (1)$$

其中 τ_{∞} 等于 $1/(2\pi f)$, f 表示弛豫过程中分子或原子振动频率。 τ_{∞} 也表示分子振动每次尝试克服能量壁垒 E_{β} 的时间,集中在 $10^{-16} \sim 10^{-13}$ s范围内。通过分析20多种玻璃态物质(如邻苯二甲酸二甲酯、1-丙醇、 $\text{CF}_4 = \text{CClF}_3$ 等),Kudlik等人发现不同玻璃体的 E_{β} 都集中在 $24RT_g$ 附近^[23,24]。这意味着,如果 $\log \tau_{\beta}$ 对 T/T_g 作图,则温度对 $\log \tau_{\beta}$ 变化的影响是相同的。尽管 $24RT_g$ 只是个近似值,甚至个别物质的 E_{β} 和 $24RT_g$ 之间存在一定的偏离,这一发现仍然是有趣而且意义重大的。它直观地证明了JG弛豫对玻璃转变过程的关键参数 T_g 起到决定性的作用,同时告诉人们这样一个事实,即JG弛豫具有统一的潜在的物理本质。需要指出的是,尽管Arrhenius公式同样适用于快 β 弛豫,但其 E_{β} 和 T_g 之间没有上述普遍关系存在。

鉴于以上发现,科学工作者试图为区分JG弛豫和快 β 弛豫制定出简单方便的鉴别方法^[7]。到目前为止,JG弛豫的上述两个基本特征已被大家广为认同,常常用于辨别JG弛豫的真伪。除此之外,其他一些颇受争议的动力学特点是否可以被当作JG弛豫的基本特征还有待于进一步研究,如关于接合温度的论述。接合温度指的是 β 弛豫和 α 弛豫随温度变化最终重叠到一起的温度,常用 T_{β} 表示。Richert^[25]和Hansen^[26]分别指出JG弛豫的另一个特征是在 T_{β} 处, τ_{β} 的值在 10^{-6} s左右。然而,一些物质中快 β 弛豫也具有同样的

性质(如邻苯二甲酸二甲酯)^[27]. 因此, 利用接合温度处的 τ_{β} 值判断 JG 弛豫的方法似乎并不成立.

2 JG 弛豫研究的最新进展

考虑到 JG 弛豫和 α 弛豫本质上均涉及整个分子的运动, 研究人员最初只是设想在这两种弛豫行为之间可能存在某些联系. 然而, 越来越多的研究结果表明, JG 弛豫在玻璃转变过程中扮演的角色远远超出人们的预料. 目前, 不仅在 JG 弛豫和 α 弛豫的相关性方面取得了较大的进展, 而且对于 JG 弛豫和 α 弛豫如何接合、其在势能图景上的表现方式、玻松峰和过剩翘的本质以及热力学模型的建立等问题上也有许多突破. 对这些热点问题的研究都渗透着对 JG 弛豫本质的不断探索, 同时对解决凝聚态物理中的其他难题(如热力学与动力学相关性等方面)也都发挥了极其重要的作用.

2.1 JG 弛豫和 α 弛豫的相关性研究

尽管从 18 世纪 80 年代, 关于 JG 弛豫与 α 弛豫的相关性就引起了大家普遍的思考, 然而真正的突破在近十年才刚刚取得^[18,19]. 通过对 50 多种不同玻璃形成体的研究发现, $\log \tau_{\beta}(T_g)$ 与 Kohlrausch 指数 $(1-n)$ 以及脆性参数 m 之间存在明显的规律: 大的 $\log \tau_{\beta}(T_g)$ 总是对应于小的 m 或大的 $(1-n)$ 值. 这里, 脆性系数 m 是描述过冷液体趋近 T_g 时 τ_{α} (或黏度 η_{α}) 随温度变化快慢的物理量, 表征了液体脆性的大小^[28]; 而在恒温条件下, α 弛豫行为通常用 Kohlrausch-William-Watts(KWW) 函数 ($\phi(\tau)=\exp[-(t/\tau_{\alpha})^{1-n}]$) 表示. 因此, 无论是 $(1-n)$ 还是脆性系数 m , 都是表征玻璃转变过程中 α 弛豫的重要参数. Fujimori 的发现证实了他的猜想, 即 α 弛豫与 JG 弛豫之间存在密切联系. 考虑到 (1) 式中的 τ_{∞} 是分子或原子振动频率的体现, 并且其数值往往集中在一个较窄的时间区间内, 那么以上的研究结果就意味着弛豫图景上 τ_{β} 的位置可以大致由 α 弛豫行为来确定, 或者说 β 弛豫在一定程度上决定了 α 弛豫的动力学特征. 后来, Murthy^[29], Perez^[30], Arbe^[31] 以及 Hansen^[32] 等学者都进一步提出, JG 弛豫本质上是 α 弛豫发生的基础.

上述众多学者的讨论促使了该领域理论模型的发展. 目前, 由 Ngai 建立并不断完善的耦合模型 (coupling model, CM) 是其中较为完善的模型之一.^[21,33] 值得注意的是, 这个理论与模式耦合理论

(mode-coupling theory, MCT) 不同^[34], 后者的突出之处在于考虑到一种随温度变化而出现的动力学机理的变化, 提出一个交界温度 T_c 的存在, 而 CM 的中心思想是存在一个对温度不敏感的交叉时间 t_c . 早期简单的 Hamiltonian 模型也曾经给出过 t_c 的概念^[20,35]. 准弹性中子衍射实验表明, 小分子和聚合物玻璃形成体的 t_c 值约为 2 ps^[36,37]. CM 认为, 随时间 t 的延长, β 弛豫和 α 弛豫分别对应着下面的两个阶段:

$$\phi(t) = \exp[-(t/\tau_0)], t \leq t_c; \quad (2)$$

$$\phi(t) = \exp[-(t/\tau_{\alpha})^{1-n}], t \geq t_c. \quad (3)$$

考虑到 β 弛豫对应于局域运动的本质, CM 模型假设涉及到 β 弛豫的基本单位都是相对独立的, 因此 (2) 式具有合理性. 根据在 t_c 处 $\phi(t)$ 的连续性, 由 (2) 和 (3) 式可得出以下关系, 即

$$\tau_{\alpha} = [t_c^n \tau_0]^{1/(1-n)}. \quad (4)$$

CM 模型成功应用的典型例子之一就是它能够解释在 T_g 附近或者低于 T_g 处 JG 弛豫的显著特征, 即 $\tau_0(T, P) \approx \tau_{\beta}(T, P)$ ^[18]. 研究结果表明^[33], $\tau_0(T, P) \approx \tau_{\beta}(T, P)$ 这一关系在很多具有 JG 弛豫的玻璃中成立, 甚至对于体积变化模糊、分子刚性的塑性晶体也是如此^[38]. CM 模型暗示, JG 弛豫与 α 弛豫的初始阶段具有很强的相似性. 在后来的研究中, 压力对 $\tau_{JG}(T)$ 和 $\tau_0(T)$ 的影响也呈现出相同的变化规律. 例如, D-山梨醇^[39] 和 17.2% 氯苯-萘烷溶液^[40] 的 $\tau_{\alpha}(T)$ 和 $\tau_{JG}(T)$ 受压力明显变化, 而快的 β 弛豫与压力无关^[41], 如邻苯二甲酸二乙酯. 不仅如此, 介电图谱上 JG 弛豫峰的相对强度 $\Delta\epsilon_{\beta}$ 受温度的影响与系统熵、焓以及体积的变化非常相似^[8], 如图 2 所示. 在图 2 中, 低温和高温范围的 $\Delta\epsilon_{\beta}$ 、熵、焓以及体积随温度的变化都可近似为线性变化, 而在 T_g 处则表现出明显的转折点. JG 弛豫对温度、体积、熵等参数的敏感性说明, JG 弛豫是体现玻璃转变性质的起始弛豫阶段, 是 α 弛豫的先导. Ngai 等学者指出^[42], 以上研究结果说明人们对传统玻璃转变理论必须进行重新思考和完善.

值得注意的是, $\tau_{JG}(T)$ 与 $\tau_0(T)$ 不可能完全相同, 否则 JG 弛豫就会发展成为需要更长弛豫时间的分子协同运动, 即 α 弛豫. 考虑到 $\tau_{JG}(T)$ 与 $\tau_0(T)$ 之间的联系与差异, 人们试图从玻璃结构的角度揭示 JG 弛豫的本质. Williams 和 Watts 将慢 β 弛豫所涉及的分子(或

者结构单元)对应于 α 弛豫行为初始阶段的结构区域的子集,认为 JG 弛豫最终都将参与到 α 弛豫^[43]. 这个观点与 JG 弛豫局域运动的本质相一致,在某种程度上也得到了实验数据的支持^[44,45]. 例如,在二氧化硅玻璃中,人们发现了中程有序结构和长程有序结构. Salmo 发现后者对应 α 弛豫,而慢 β 弛豫似乎与前者有关^[44]. 通过对金属玻璃(如 Zr-, La-, Pd-)介电损耗频谱数据进行汇总^[46],慢 β 弛豫也被认为是由亚稳部分涉及到的原子的局部运动引起的. 另外,受 Kohlrausch 指数 $(1-n)$ 的影响,在介电损耗图谱上 JG 弛豫峰与 α 弛豫峰分离程度的变化也是支持该观点的有利证据^[18,21]. 对山梨醇、木糖醇、蔗糖醇、甘油等物质进行比较可以很容易地看出这个趋势^[47],因为它们同属于一类聚合醇:随着指数 n 的增大, $\tau_G(T)$ 和 $\tau_\alpha(T)$ 之间峰的距离变得越来越明显,对于 n 值很小的强玻璃形成体(如 GeO_2 和甘油),则已经无法在弛豫损耗图谱上确定 JG 弛豫峰的存在. 实际上,根据 CM 理论, $\tau_\beta(T)$ 和 $\tau_\alpha(T)$ 之间的分离可以用下式来描述:

$$(\log \tau_\alpha - \log \tau_\beta) \approx n(\log \tau_\alpha - \log t_c). \quad (5)$$

Ngai 将该公式的预测结果与文献中给出的实验数据相比较,发现两者之间具有很好的一致性^[18,19]. (5)式直观地说明,小的 n 值对应着小的 $[\tau_\beta(T) - \tau_\alpha(T)]$ 值.

对于上述观点,一些学者持有不同的意见. 他们认为 α 弛豫与 JG 弛豫在结构本质上的区别主要在于这两种弛豫在分子环境上的不同. Johari 提出利用“可动岛”的概念(the concept of the islands of mobility)来解释 JG 弛豫^[48,49]. 相比较体系中存在的其他排列紧

凑的结构单元,这些流团具有被自由空间充斥的较为松散的结构,故称为“类液区”. Johari 认为, JG 弛豫应该是液体和过冷液体、非晶固体的本质属性. 与 Johari 的观点相反, Tanata 认为在高温液体中不存在 JG 弛豫,只有当温度降到某一特定值之后, JG 弛豫才存在并发生, JG 弛豫应该归因于温度降低时“类固区”的产生^[50]. Goldstein 则将 JG 弛豫归功于团簇之间的组织结构^[51]. 尽管这些观点本质上有不同,但其出发点都是建立在液体以及过冷液体中微观不均匀结构的事实上. 他们认为,正是这些微观不均匀结构导致了弛豫动力学机理的不同,而参与 JG 弛豫的结构单元最终只是部分对 α 弛豫做贡献. 的确,通过对比热 C_p 曲线的测量,人们就可以直观地观察到具有不同动力学弛豫特征的微观区域的存在. 图 3(a)是超快速冷却条件获得的氧化物玻璃纤维在低温条件下进行退火处理后的热容曲线^[52],其中标准样品表示慢冷条件(20 K/min)下得到的大块玻璃,与玻璃纤维相比,剩余熵为零. 可以看到,相对于标样曲线 g ,其他 C_p 曲线依次表现出三种典型的行为,也称为特征峰:退火诱导的吸热峰(在文献中多被称为预峰(pre-peak)或亚玻璃转变峰(sub- T_g)),非平衡状态导致的放热峰以及由玻璃态向过冷液态转变引起的玻璃转变峰^[53,54]. 普遍认为,sub- T_g 峰对应着具有快弛豫过程的某些微观区域,与退火过程中剩余的结构单元相比,这些微观区域具有更高的势能,遇到很小热能激发就能释放. 由于它们通过等热处理可以反复出现,因此普遍认为它们对慢 β 弛豫和玻璃转变峰所表现的 α 弛豫不会产生重要的影响. 相反,大面积的放热峰对应着非平衡条件下玻璃体内含有的剩余熵或焓.

尽管过冷液体的微观结构不均匀性已被大家所承认,但关于 JG 弛豫在结构本质上与 α 弛豫的相互联系仍需进一步研究. 我们将典型的强玻璃体 GeO_2 和脆性较大的氧化物玻璃的焓弛豫曲线进行比较,如图 3(a)和(b)所示,可以发现典型强玻璃体的热弛豫方式与脆性玻璃体有明显不同^[55]. 在图 3(a)中退火时间的增加并不影响玻璃体在 T_g 温度以上的升温热容曲线,这说明低温时发生的二级弛豫对 α 弛豫过程影响不大. 而图 3(b)显示退火时间的增加使得整个升温过程的热容曲线都不重合,低温时的快速弛豫对 α 弛豫过程有显著影响. 结合最近研究结果^[56],可以确定脆性对 JG 弛豫与 α 弛豫的相互联系具有很大

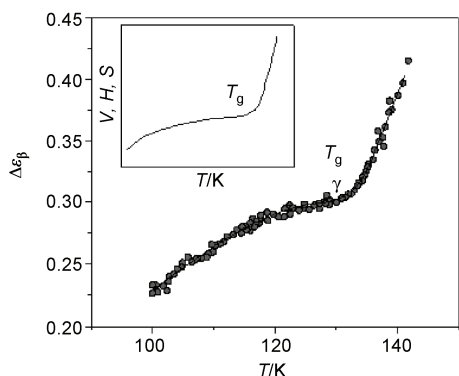


图2 介电图谱上 JG 弛豫峰的相对强度 $\Delta\epsilon_\beta$ 随温度的变化示意图

插图为熵、焓以及体积随温度的变化示意图

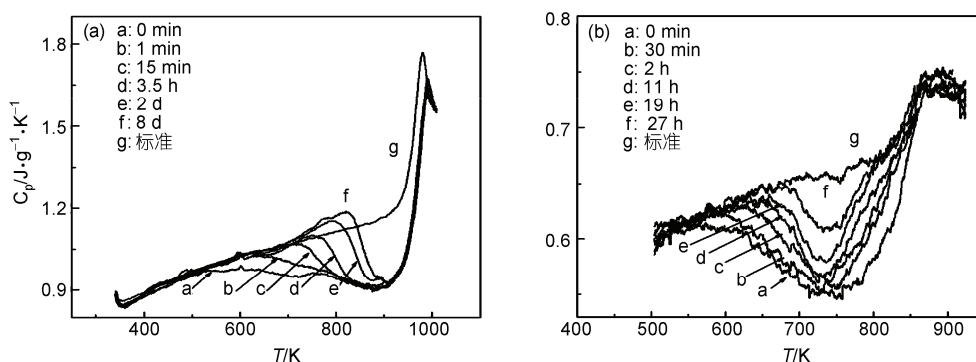


图3 不同的退火时间对超快速冷却得到的玻璃体焓弛豫性质的影响

(a) 玄武岩玻璃纤维, 723 K^[52]; (b) GeO₂, 565 K^[55]

的影响: 脆性越小, 它们的相互联系越紧密. 因此, 在 JG 弛豫与 α 弛豫相关性以及结构本质的探讨中, 液体脆性也是一个必须考虑的因素. 这一观点在 CM 模型中也有所体现.

2.2 α 弛豫和 JG 弛豫的接合方式

随着人们对 β 弛豫的深入研究, JG 弛豫和 α 弛豫在接合温度 T_β (T_β 为交叉温度, 约等于 $1.2T_g$)附近如何并存的方式也受到越来越多的关注. 图 4(a)是 JG 弛豫和 α 弛豫行为随温度变化趋势的常规示意图^[57]. 由图 4(a)可知, 在低温或较高频区, 玻璃的弛豫动力学性质主要由 JG 弛豫决定, 在介电损耗图谱中表现为分离的 JG 峰. 然而在温度靠近 T_g 及 T_g 点稍上时, 由于 JG 弛豫和 α 弛豫对温度的依赖性不同, α 弛豫过程将进入实验所能观察的时间尺度范围, 在 T_g 温度附近逐渐接近 JG 弛豫并在 T_β 处接合在一起, 这个范围通常被称为“接合区”(merging region). 实验数据已经表明, T_β 值与 α 弛豫偏离 VFT 公式的起始温度一致^[26], 而且与实际分子动力学偏离 Adams-Gibbs 理论的程度存在密切联系^[25]. 这说明研究接合区弛豫动力学对于弥补传统玻璃理论的不足, 进一步完善玻璃理论至关重要.

在图 4(a)中, 如果将 JG 弛豫和 α 弛豫在 T_β 以下的弛豫趋势延伸到高温区, 则理应在高温区观察到两个弛豫过程, 并且 JG 的平均弛豫时间也将会短于 α 过程的平均弛豫时间. 但现实中, 人们发现 JG 弛豫和 α 弛豫曲线总是并为一条曲线^[58]. 为了解释这一矛盾, Williams 和 Watts 建立了一个简单分子模型, 简称为 WW 模型(convolution ansatz)^[58,59]. 在这个模型中, 慢 β 和 α 弛豫被假设为相互独立的两个过程, 具有各

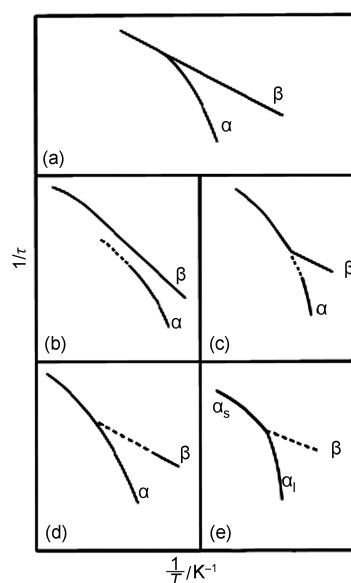


图4 α 弛豫和 β 弛豫在接合区随温度变化的示意图

(a) 常规; (b) PnBMA 型; (c) PEMA 型; (d) PPG 型; (e) OTP 型

自的弛豫机理; 所有的弛豫行为最终由 α 过程来实现, 即慢 β 的结构单元也要参与 α 弛豫. 该模型简化后可表述为

$$\phi(t) = \phi_\alpha(t)[f_\alpha + (1 - f_\alpha)\phi_\beta(t)], \quad (6)$$

其中 ϕ_α 和 ϕ_β 分别指 α 和 β 过程的标准化弛豫函数; $1 - f_\alpha$ 指整个弛豫过程中 β 弛豫参与的份额数. 根据 WW 模型, 接合区的弛豫行为只不过是低温弛豫行为向高温区延伸的结果, 高温液体的动力学行为可以由 α 弛豫和 JG 弛豫的低温动力学行为进行计算和预测. 因此 WW 模型认为, 在接合区或者说整个温度区间内, JG 弛豫机理没有发生变化.

对于聚合物和分子玻璃形成体, WW 模型体现出较为成功的预测性, 对高温动力学的预测数值与实验结果基本一致^[23,60,61]. 此时 ϕ_α 和 ϕ_β 建立在低温状态, 整个高温介电弛豫图谱以及中子散射数据可以根据(6)式得出. 此外, 对聚甲基丙烯酸甲酯的研究表明^[62], WW 模型的优势还体现在该模型似乎适用于不同的条件, 而无需考虑接合区的介电反应究竟受 JG 弛豫还是 α 弛豫过程的控制. 考虑到在介电数据处理过程中定量分析的困难, Arbe 和 Richter 采用中子自旋回波结合介电研究的方法, 进一步证实了 WW 模型对接合区的适用性^[31]. 对于聚(表氯醇)、甲苯、D-山梨醇等物质, JG 弛豫参与整个弛豫过程的份额随温度的升高而增大, 即(6)式中的 f_α 值变小^[8,63,64]. 这一类情况被称为液体型(L-型)的 β 或 JG 弛豫^[65]. 与此不同, 另外一些玻璃形成体中的 β 过程似乎只出现在玻璃态, 在平衡液体中则观察不到, 因此属于固体型(G-型)^[66]. 目前认为, L-型的 JG 弛豫倾向于空间均匀性, 即参与 α 弛豫的每个弛豫单位也参与了 JG 弛豫.

除了 WW 模型, 迭加模型(addition 或 superposition ansatz)的应用也是该领域的热点^[63]. 迭加模型的表达式如下:

$$\phi(t) = f_\alpha \phi_\alpha(t) + (1 - f_\alpha) \phi_\beta(t). \quad (7)$$

该模型在一系列聚合物中也得到了成功验证^[67,68], 其中心思想是介电图谱可以被认为是 α 弛豫和 β 弛豫各自贡献的迭加. 尽管(6)和(7)式表达形式相似, 但两个模型的物理意义却截然不同. 迭加模型认为, β 特征弛豫时间对温度的依赖性不是一成不变的, 即在 T_β 附近将发生 JG 弛豫机制的变化. 其理论解释是动力学协同性在高于 T_β 温度时开始消失. 作为迭加模型的重要实验支持, 已经发现山梨醇及 *m*-氟苯胺的 JG 弛豫动力学机理在 $T_g \sim 1.2T_g$ 温度范围内发生从 Arrhenius 向非 Arrhenius 方程转变^[69,70]. 为了进一步证实这个结果的可靠性, Paluch 采用高压介电测量方法将 JG 弛豫峰与附近的 α 峰分离开来, 最后也得到了相同的结果^[71]. 他将 JG 弛豫在这个温度区间的变化解释为笼子的半软化(the half-soft of cages)过程, 并同时伴随着 α 弛豫机制的改变. 另一个支持迭加模型的有趣的描述是 MCT 理论^[34,72], 其中心思想是基于流体中密度相关性的非线性反馈机制. 如前所述, 该模型最重要的贡献是提出了临界温度 T_c 的存在, 考虑到高温弛豫机理的变化. 将 T_c 和 T_β 相

联系, 则 MCT 理论也体现了介于短时快速弛豫和长时间 α 弛豫之间的 β 弛豫过程. 已经发现, β 弛豫动力学可以在简单的玻璃形成体中采用 Lennard-Jones 系统很好地描述出来^[73]. 实验结果也表明, 在 T_β 附近的确存在平移扩散机理的改变^[74,75]. 然而, MCT 理论体现出一定的局限性^[76-78]: 与强玻璃形成体相比, MCT 理论更适合于脆的玻璃形成体, 同时 MCT 理论无法描述体系在 T_c 温度以下的真实状态, 并且无法直接给出分子层次上的解释.

利用迭加模型, Donth 及其同事仔细研究了马来酸酐接枝聚乙烯(PEMA)、聚甲基丙烯酸正丁酯(PnBMA)等聚合物的介电损耗曲线, 并据此勾画出可能存在的 α - β 接合(或分离)模式, 如图 4(b)~(e)所示, 分别对应 PnBMA 型、PEMA 型、PPG(聚丙二醇)型以及 OTP(邻甲基基戊烯)型^[57]. 在 PnBMA 型和 PEMA 型中, α 弛豫在高温情况下不存在, 即趋近于 T_β 温度时, 只发生 JG 弛豫而 α 弛豫强度趋近于零; PPG 以及 OTP 型的 JG 弛豫因为在接合区内的强度太弱而无法对其仔细鉴别, 但 α 弛豫在整个温度区间内连续变化. 有趣的是, 通过假定 α 和 β 弛豫过程都符合相同的 KWW 方程^[63], 图 4 中的接合模式也可以由 WW 理论进行解释. 因此, 目前针对迭加模型与 WW 模型, 哪个能更准确描述接合区内 α 弛豫和 JG 弛豫真实情况的争论仍在继续.

2.3 势能图景(potential energy landscape, PEL)

在过去的 30 年里, 人们对势能图景的特征信息在 T_g 附近(对应 α 弛豫过程)如何演变以及如何通过势能图景表现构型空间开展了大量的研究工作. Gibbs 指出, 势能图景上能量极小值点的密度越小, 系统到达势能面谷底的阻力就越大^[78]. Angell 定性阐述了能量极小值点密度和液体脆性的相互联系: 玻璃形成体较大的脆性往往对应大的能量极小值点密度^[79]. 这一观点与不同脆性的玻璃体在 T_g 处的热容变化较为一致^[80]. 玻璃形成液体的行为表现出对两种参数的敏感性, 分别是熵和自由体积^[81]. 目前认为, 体系中原子(或分子)构型中真实原子的特性以及原子间相互作用的特点如何决定和影响势能图景的特征信息, 是理解深过冷液体热力学和动力学相关性的关键.

虽然关于 α 弛豫在势能图景上表现形式的研究工作开展得较早, 但人们对于如何利用势能图景表现 JG 弛豫或者 β 弛豫的探讨仍处于刚刚起步阶段.

关于 JG 弛豫和 α 弛豫在接合区如何变化的争论(WW 模型^[60~63]和迭加模型^[67~69])也促使对势能图景的表现方式进行重新思考. 根据 WW 模型, 从低温到高温 α 弛豫和 JG 弛豫的动力学机理没有发生改变, 即高温液体的弛豫方式可以由低温时玻璃体的弛豫行为进行外推得到. 然而, 根据迭加模型, β 弛豫由低温到高温将发生动力学机理的变化. 因此, 液体在高温区的 JG 弛豫以及 α 弛豫的动力学不均匀性就成为焦点问题, 而如何从势能图景的角度表现 JG 弛豫, 并能合理描述 JG 弛豫和 α 弛豫接合区的信息, 就显得尤为重要^[49].

Johari 率先尝试从势能图景的角度表现 JG 弛豫行为^[82]; 后来, Stillinger 给出了更为详细的阐述^[83]. 在他们的理论模型中, JG 弛豫来源于发生在势能谷底内部的结构转变, 而 α 弛豫则对应势能谷间的结构转变. 这一简单的描述成为随后一些研究 JG 弛豫和 α 弛豫相关性的基础. 通过假设 α 弛豫来自于协同重组区域中一定数目的对应 β 弛豫结构的不间断激发, 中间尺度模型较好地描述了脆性液体中弛豫速度的逐渐减慢机理^[84]. 考虑到熵的瓶颈效应和能量限制的综合影响, 该模型提出在整个弛豫温度范围内, 不存在发生分离或分裂的结构尺度. 由于在差热扫描玻璃转变区旋转扩散和平动扩散存在明显的分离现象^[85], 这意味着存在两个不同的相关时间尺度. 其他一些实验结果, 如四维核磁共振实验^[86], 也证实了这一点, 并由此引入了“环境波动”概念以及“速率记忆”概念. 对碳酸丙烯进行实验后发现^[87], 原本位于介电损耗图谱 α 弛豫峰高频端的曲线, 加压后从过剩翅转变为可分离的 JG 弛豫峰. 这一发现似乎说明在势能图景上, 只有位于较深的势能谷底内的亚结构才能发展成可分离的 JG 峰. 然而, 这个结果与其他一些实验结果相反. 例如, 对 OTP 玻璃进行退火实验, 其 JG 弛豫峰反而消失^[66]; 同时, 超快速淬火让其 JG 弛豫峰变得更加明显^[88]. 这体现了 JG 弛豫存在类别的不同(如前所示, L-型或 G-型).

对于如何利用势能图景的特征信息表示影响玻璃转变过程中的 JG 弛豫, 存在的另一种观点简称为两点跳跃角度模型(two-site jump angular model)^[89]. 该理论提出, 过冷液体的重新取向行为比较复杂, 但可以简化为由两个不同的运动共同组成. 一个对应于 JG 弛豫, 只发生在势能谷底内部, 来源于分子较快的、只能在一定角度范围内的振动, 该振动仍然要

比任何微观时间尺度慢得多; 另一个对应于 α 弛豫, 是发生在不同谷间的、结构态的大角度转变. 这里, 分子的重新取向本质上将伴随着结构在许多势能谷底间的转变或迁移. 根据该理论, 高温时的弛豫行为主要是 α 弛豫, 更倾向于图 4(d)和(e)的描述. 应用到介电反应实验上, 其预测的结果与 WW 模型一致. 同时, 关于 α 弛豫行为对 JG 弛豫峰的影响, 该模型的预测结果也得到了 Arbe 等人实验的证实^[31,60].

WW 模型和迭加模型之间的矛盾至今未被解决的根源被认为是介电实验中 JG 峰值向高温区外延的不精确性. 在 β 峰峰值的外延过程中, 其微小的偏差会对理论预测产生巨大的影响. 为此, Vogel 和 Rössler 重新构建了势能图景^[90]. 在他们的模型中, α 弛豫行为本质上是包含一些特定原子排列构型的弛豫的总和, 每一个构型都对应一个势能谷底, 同时, 每一个势能谷底其表面是波纹状的, 这些起伏的波纹构成了 JG 弛豫的势能图景. 其波纹的谷底代表了 JG 弛豫的势能谷底, 并包含与 α 势能谷底相同数目的原子. 根据该势能图景, 系统的所有分子都参与了 JG 弛豫, 因而 JG 弛豫不具有动力学不均匀性. Johari 等人不同意这个观点^[49]. 他们指出, 如果 JG 弛豫确实象 Vogel 等人描述的那样, 那就意味着在高温时, 即在平衡液体的情况下, 势能图景也会随着温度的降低而发生变化, 这显然不符合人们对高温平衡液体势能图景的基本认识. 另一个所谓的最简单势能图景模型认为^[91], 可以尝试用两个参数表征 JG 弛豫的基本特征: 反映壁垒能的参数(U)和反映非对称性的参数(Δ). 这个模型的成功之处在于它可以较好地解释液体和玻璃固体中观察到的 JG 弛豫的差别, 并且 Δ 等于零时的温度也已经被证实等于接合温度 T_b . 考虑到这个模型过于简单, Marqués 等人^[92]又给出了关于 JG 弛豫行为的更加详细的解释, 其理论基础是扩散过程和势能图景上特征结构单元可发生变化的途径的数目之间存在密切的联系^[93,94]. 这里, JG 弛豫被解释为在势能图景鞍点处原子寻找扩散方向的行为. 这个模型的优点在于将描述玻璃转变现象的两个重要的理论方法, 即势能图景和 MCT 理论有机地结合在一起.

2.4 过剩翅和玻松峰

近几年来, 在玻璃研究领域观察到的动力学过程中, 除了 JG 弛豫和 α 弛豫, 一些特殊的弛豫现象, 如过剩翅(excess wing), 也引起了人们越来越多的关

注,而对过剩翘的研究对揭示 JG 弛豫行为的本质和特征具有极其重要的意义。

图 5 直观地给出了过剩翘的定义^[7]. 在玻璃形成体的宽频介电谱测量中,过剩翘通常指对应于 α 弛豫峰频区的过剩部分,如图 5 的阴影所示. 换句话说,如果 α 弛豫峰可以用幂律 $\varepsilon'' \sim \nu^{-\beta}$ 来描述,则过剩翘部分则往往用 $\varepsilon'' \sim \nu^{-b}$ ($b < \beta$)来表示,也就是说,过剩翘对应于不符合 $\varepsilon'' \sim \nu^{-\beta}$ 的部分. 已经发现^[7],能观察到过剩翘的玻璃形成体在介电图谱上通常观察不到 JG 弛豫峰(在文献中被定义为 A 型,如甘油和碳酸丙烯酯),同时,有明显 JG 弛豫峰的玻璃形成体则没有过剩翘(定义为 B 型,如图 1 所示). 研究人员对这一有趣的现象给出了不同的解释. Dixon^[95], Leheny 以及 Nagel 等人^[96]认为过剩翘本质上是 α 弛豫行为的一部分,是所有玻璃形成体的内在特征. 通过使用时间-温度叠加的方法,他们成功地把 α 弛豫峰和过剩翘在不同温度和频率探测到的介电数据的虚部制成单一的主曲线. 这意味着过剩翘和 α 弛豫峰的形状、位置和相对幅度由一个单一的参数,即 α 峰的位置就可决定. 同时,通过对邻苯二甲酸二异丁酯等有机物的研究^[97],人们发现温度或压力对过剩翘的影响与其对 JG 弛豫的影响不同,这个发现与 Schneider 等人^[98]观察到的结果一致. 这似乎表明,

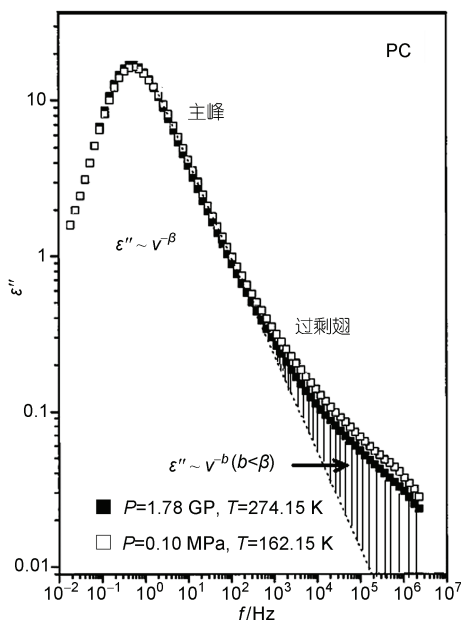


图 5 PC 在不同压力和温度下的介电图谱 (介电常数 ε'' 对频率 f 的图谱)

JG 弛豫和过剩翘具有不同的本质根源. 根据以上观点,人们相信 B 型玻璃形成体中的过剩翘实际上被 JG 弛豫峰掩盖了. 在进行定量的线形分析时,即在分离 α 和 JG 弛豫峰的拟合过程中,过剩翘应该始终存在,即使对于 α 弛豫峰和 JG 弛豫峰明显分离的脆性物质. 这一拟合办法在苣基氯化甲苯玻璃中应用成功^[99]. 理论上,渐近的 α 弛豫峰可以用液体中独立的弛豫区域的高斯分布热力学模型预测^[100],而过剩翘被认为是玻璃形成体中形成孤立移动的单个缺陷的趋势^[101].

然而,上面所述观点与另外一些研究者所持的观点矛盾,尤其是当耦合模型(CM)得到一系列实验结果验证之后^[18,19,47]. 如(5)式所示,越脆的玻璃形成体(n 值越大), α 弛豫峰的分布越宽, $\tau_p(T)$ 和 $\tau_a(T)$ 之间的差别就越明显. 也就是说,如果 n 值很小(如接近零),JG 弛豫峰将会和 α 弛豫峰非常接近(甚至重叠). 人们注意到,与具有明显 JG 弛豫峰的 B 型玻璃体相比, A 型物质往往都具有更小的 n 值,而利用 CM 模型计算得到的 A 型材料的 $\tau_p(T)$ 值都在过剩翘范围内;同时,随着 n 值的降低, JG 弛豫峰的介电强度也降低^[7,18,55]. 基于此,有理由相信 JG 弛豫和过剩翘存在一致性. 也就是说, A 型中的 JG 弛豫峰与 α 峰非常靠近,介电强度非常小,因此该 JG 弛豫峰中只有高频的尾部可以看得见,而其他部分都被 α 峰掩盖起来,这高频的尾部就是我们观察到的过剩翘. 目前,采用实验或模拟的方法^[102,103],人们企图对 α 弛豫峰和 JG 弛豫峰不能分离的原因加以解释. 一般认为,玻璃形成体越强,其对应于 α 弛豫的微观结构区域尺寸就越小,对特定尺寸内 β 弛豫行为的影响就越大. 根据以上观点,过剩翘本质上是 JG 弛豫. 与这个观点一致,发现在甘油和碳酸丙烯以及丙二醇中的过剩翘在玻璃退火过程中会逐渐发展成为一个肩峰^[104]. Cummins 将这种转变解释为旋转和平移耦合的结果^[105]. 的确,多次不同探测得到的峰频的重合性表明了很多玻璃形成体中平移扩散由与取向相同分子的弛豫时间控制^[106]. 塑性晶体的介电数据也可以被认为是支持 JG 弛豫和过剩翘相同根源的有力证据^[38]. 塑性晶体如环辛醇,由于具有类玻璃转变现象同时缺少真正玻璃的复杂性,因此只有旋转自由度和构象自由度对其动力学行为做出贡献,而这类晶体具有与一般玻璃形成体十分相似的弛豫曲线. 另外,支持 Dixon 等人观点(即过剩翘和 α 弛豫的本质相同)^[95-98]

的一个有力证据是在 A 型材料中过剩翘的弛豫时间表现出非 Arrhenius 关系, 与在 B 型材料中发现的典型 JG 弛豫表现出的 Arrhenius 行为不同. 而 Lunkenheimer 等人^[107]指出这一发现并不能说明过剩翘和 JG 弛豫的本质不同, 因为没有证据表明 β 弛豫应总是符合 Arrhenius 行为. 实际上, 通过对氟苯胺和山梨糖醇的研究发现^[70], 在玻璃转变附近 $\tau_{\beta}(T)$ 与温度的关系从 Arrhenius 转变为非 Arrhenius 行为. 理论上来说, 这种观点可以用一个近期对韦斯平均场理论延展的观点来解释, 这里的过剩翘被描述为除了 α 峰之外的其他峰或者肩峰的叠加^[108]. CM 模型同样可以解释为什么利用 Nagel 约化方法可以将动力学损耗曲线转化为一条主曲线^[109]. 虽然一些玻璃形成体显示, 除了过剩翘, 在较高的频率范围内还有另一个弛豫峰存在, 但这些弛豫峰并不是真正的 JG 弛豫峰^[110].

除了过剩翘, 另一个对液体动力学性质如黏度的变化作出贡献的是玻松峰. 玻松峰对应于发生在纳秒-皮秒范围内的快的原子运动. 一般认为, 玻松峰的产生是由于原子振动态密度的增加大于德拜值, 它对应于近程原子的激发行为, 与玻璃形成体中存在的中程有序结构密切相关^[111]. 对玻松峰的测量通常使用中子衍射实验和低频拉曼光谱实验, 计算机模拟也是较常用的一种手段. 目前, 德拜模型^[112]、软势能(soft-potential)^[113]、碎片(fracton)模型^[114]以及爱因斯坦近程振荡(local fluctuation)模型^[115]常用来描述或解释玻松峰, 其中只有爱因斯坦近程振荡模型对玻松峰作了定量描述, 如计算硼酸盐玻璃玻松峰的位置、宽度以及强度^[116], 而其他模型则更倾向于唯象的描述. 在势能图景中, 玻松峰被解释为自由能在动力学温度 T_c 处软化的剩余现象, 是在 $T > T_c$ 温度范围内虚拟频率 ω 处微观粒子移动方式的组合^[117].

考虑到慢 β 弛豫可能发生在特定尺寸的某些微观区域, 通过保持 1-丁基-3-羧甲基咪唑鎓液体的阳离子不变而改变阴离子, Rivera^[17]发现所有的过冷液体中都存在快的 β 弛豫, 而 JG 弛豫仅仅发生在偶极的情况下. 这表明 JG 弛豫与离子液体中长程范围内的库仑力有关, 而非短程范围. 对一系列较强氧化物玻璃的研究结果也间接验证了这一点^[44]. 由于中程有序结构与 JG 弛豫的密切联系逐渐得到认可, 人们自然考虑到玻松峰和二级弛豫行为之间是否也存在一定的联系. 另一方面, 玻松峰的强度与主弛豫 α 行为

具有密切联系^[118,119]: 振动态密度即玻松峰强度与结构弛豫之间的竞争决定了玻璃形成体的脆性大小, 利用固态玻璃中表征振动性质的某些参数可以对过冷液体的弛豫行为进行预测. 考虑到 β 和 α 弛豫行为的密切联系, β 弛豫的关键特征极有可能通过正确地测量对应最初几个兆分之一秒的原子行为的动力学特征来预测. 与 β 弛豫相比较, 玻松峰是准近程振动(quasilocal vibrations)的结果, 是非晶态结构中原子近程不规则排列的体现^[120].

2.5 唯象模型

Scherer 指出, 除了流变学或者动力学方法, 建立唯象模型也是研究弛豫行为的重要手段^[121]. 一个唯象模型的建立主要是通过有限的实验数据设定所需参数, 来预测玻璃固体在任意热历史条件下的结构或性质变化曲线. 这意味着如果将玻璃液体淬火到玻璃转变点下, 通过唯象模型就可以测算出物理性质随时间的变化情况. 这个淬火的过程使玻璃固体的动力学性质远远偏离于平衡状态下的玻璃固体, 这导致了物理时效的产生. 对玻璃固体的物理时效规律的研究不仅是统计力学的基础问题, 而且具有重要的应用意义, 例如日常生活中使用的许多非晶材料就存在物理时效问题.

由普通冷却速度得到的非晶固体, 相对于完全弛豫的固体其过剩焓随温度的变化可以通过 Tool-Narayanaswamy(TN)方程进行计算^[122,123]. 这个方程包含一个弛豫函数, 并假设该弛豫函数符合 KWW 形式. 该 TN 方程被广泛应用于先进的数字模拟, 能够推算出玻璃的热历史及热处理后的性能, 并有助于设计具有某些特定性能的玻璃组成^[124]. 图 6 给出了 TN 方程模拟值与实验值的比较^[125]. 可以看出, 对于慢冷条件下的玻璃 TN 模型与实验值重合得较好, 而与超快速冷却得到的玻璃的热扫描曲线重合得很差. 这是由于该方程假设玻璃体只具有单一的热流变性质, 即弛豫函数的形状与温度无关, 因此只适用于较窄的温度范围内(即 T_g 周围 20 K 左右). 在更宽的温度范围内, TN 模型就不适用了. 1992 年, Rekhson 和 Ducroux 重新考虑了热流变性质的复杂性, 构建了新的模型即 TC(thermorheological complexity)方程^[126], 并在 1994 年进一步完善^[127]. 完善后的模型既考虑了温度对平衡弛豫函数形状的影响, 又考虑了特征弛豫时间的分布对温度的依赖性. 该模型将

结构弛豫看作是多个弛豫过程的总和, 每一个弛豫过程都具有不同的能量壁垒和 Kauzmann 温度. 从图中可看出, 改进后的 TC 模型不仅可以预测大块玻璃在升温过程中的热容数据, 而且也适用于快速凝固得到的玻璃纤维.

然而, TC 模型不能够很好地模拟热处理后的快速冷却玻璃的热容曲线(如图 3 所示的预峰或肩峰)^[126,128~130]. TN 和 TC 方程的不足之处来源于对慢 β 弛豫, 即 JG 弛豫本质问题的模糊不清, 其中一个关键问题即热历史对二级弛豫的影响人们还没达成一致意见. 例如, Bershtein 等人^[131,132]认为, 由力学光谱和介电光谱观察到的 T_g 温度以下发生的弛豫(即 sub- T_g 弛豫)实际上就是 JG 弛豫. 而且, 通过对非平衡状态下刚性分子的研究, Wagner 和 Richert 指出热历史对 JG 弛豫具有明显的影响^[88,133]: 在介电损耗图景上, 超快速冷却技术将促使表征二级弛豫峰的强度增大, 且与 α 弛豫峰分离明显. 通过退火技术, 可以观察到二级弛豫峰的变化. 然而, 许多学者对此持有不同的观点. 观察 T_g 以下温度对甘油玻璃体弛豫时间的影

响, Yamamuro 等人^[134]指出发生在 T_g 以下的弛豫主要与 α 弛豫有关. Muzeau 等人^[135]同意此观点, 并进行了验证. 在这一类物质中, β 弛豫似乎不受物理老化(即等温退火)的影响, 而只是 α 弛豫逐渐扩散到 β 弛豫峰的范围. 鉴于以上观点相互矛盾, Lunkenheimer 等人^[136]则提出不论物理老化是否影响二级弛豫, 物理老化动力学最终仍由 α 弛豫来控制. 这个观点与 JG 弛豫仅仅是结构单元近程行为, 而 α 弛豫则侧重于更长尺寸范围内的行为观点具有一致性. 然而, 要真正解决上述矛盾, 最根本的是要理解 α 弛豫和 JG 弛豫接合区的具体情况以及理解过剩熵的本质. 目前一些实验现象已经证实^[137~139]体积和焓趋向平衡态的转变情况不同, 说明两者到达平衡的时间或者速率不同. 特别是焓的弛豫要比力学弛豫快, 而力学弛豫又比体积弛豫快得多. 这说明不同的弛豫性质具有不同的激活能.

最近发展的 CRF(composite relaxation function)模型能够很好地定性描述超快速冷却的玻璃热处理后其焓弛豫的热容曲线特征^[140]. 以超快速冷却的 E 玻璃纤维为研究对象, 将其等温退火不同时间, 利用 CRF 模型得到的热容曲线(见图 7(a)与实验曲线基本相符(见图 7(b)), 其预峰、放热峰和玻璃转变峰都得到 CRF 模型很好地描述. 这要归功于 CRF 模型对 TN 模型与弛豫时间分布函数的改进, 而所做改进背后的物理意义还有待于进一步研究. 一个好物理模型会给我们提供关于冷却过程中液体结构或性质变化的宝贵信息, 这毫无疑问将促进我们对 JG 弛豫现象的理解. 例如, 如果我们能够知道焓或体积弛豫与剪切或场弛豫的关系, 我们就能更直观地理解 JG 弛豫是来源于团簇之间的分子运动, 还是仅仅来源于团簇内部的结构变化. 一个完整的模型还能够使我们更好地理解 JG 弛豫行为在接合区与 α 弛豫的相互影响, 而这两者之间的影响到现在仍是亟待解决的难题之一. 图 2 的发现有助于 JG 弛豫行为规律的准确描述, 而 β 弛豫峰与 α 弛豫峰的特征参数(如强度、位置、宽度等)之间的关系可通过大量的物质的介电数据进行分析, 寻找规律. 这种分析有望完善已存模型和建立新模型, 最终理解快速冷却玻璃体在等温退火中焓弛豫规律, 以及与 JG 弛豫和 α 弛豫的关系.

3 工作展望

综上所述, 越来越多的研究结果都证实了 JG 弛

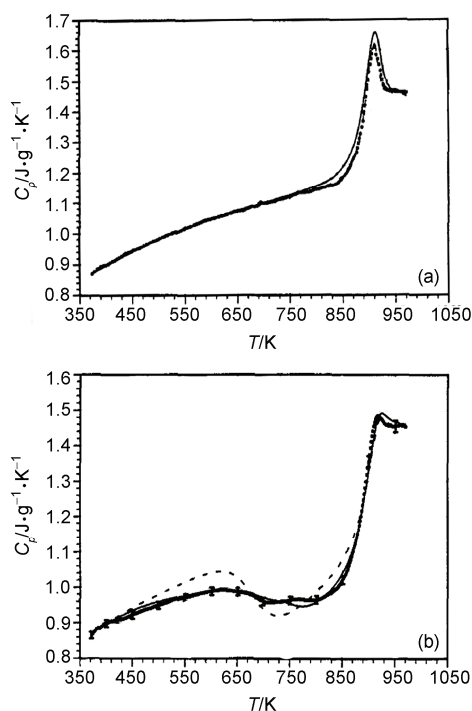


图 6

(a) 大块玻璃固体的比热变化(冷却速度: 20 K/min, 升温速度: 40 K/min); (b) 超快速冷却的玻璃纤维的升温比热曲线(冷却速度: 10^6 K/min, 升温速度: 40 K/min). 实线和点划线分别表示 TC 和 TN 模型的预测值, 虚线表示测量值

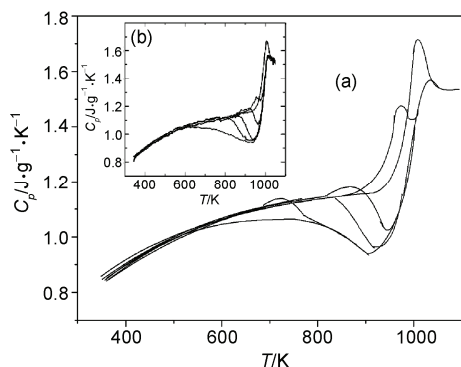


图7 超快速冷却的E玻璃在800 K温度下退火不同时间后的DSC升温曲线

(a) CRF 计算值; (b) 测量值. 退火时间依次为 0, 15 min, 3.5 h, 1 d 及 2 d

豫早于 α 弛豫诱发了玻璃转变过程,并决定了玻璃转变 α 弛豫的主要特征.一些学者甚至提出,JG弛豫对应的分子间协同运动是玻璃转变的基本单元^[141].因此,仅考虑 α 弛豫行为的传统玻璃理论框架需要重新思考,而构建同时包含 β 弛豫和 α 弛豫行为的玻璃转变理论框架是一个大的挑战.对此,长期从事玻璃转变研究的Craves以及Angell和Murthy等人分别从不同的方面和侧重点进行了阐述^[1,28,29].Tanaka为解决JG弛豫的空间特征问题也曾给出较为详细的建议^[142].这些都为进一步研究JG弛豫以及玻璃转变提供了宝贵的信息,成为继续开展JG弛豫工作的方向.这里,我们则试图从不同物质的共性和特性的角度阐述该研究领域未来的发展趋势.

首先,必须承认对各类物质进行研究的重要性.有关JG弛豫的研究工作最初主要集中在聚合物中,后来才推广到共价键、离子键等分子玻璃形成体.我们注意到这些物质大多属于脆性液体,对强液体(例如 SiO_2 和 GeO_2)则研究较少.之所以人们普遍把脆性液体当作研究JG弛豫的理想种类,是因为在介电损耗曲线上,脆性玻璃体的JG弛豫峰和 α 弛豫峰分离比较明显,易于进行分析其性质的变化.然而,随着人们对JG弛豫在脆性液体中的表现甚至对某些规律认识的逐渐加深,对强玻璃形成体的研究就越发显得重要.这一点可以从下面几个例子略作说明.

例子之一是关于JG弛豫“类液区”和“类固区”的争论.根据Johari等人的观点和CM模型^[18,19,48,49],JG弛豫是过冷液体或玻璃固体中类液体区域的本质性质,因此JG弛豫也应当存在于强玻璃液体中,只是

强玻璃体的JG弛豫的特征弛豫时间要远远大于脆性液体,从而导致介电图谱上理应出现的JG弛豫峰被主峰覆盖,或者说两峰几乎重叠.然而,一些学者则提出JG弛豫来源于类固体区域近程取向的波动,强玻璃体中不存在JG弛豫^[50,102,142].可以看出,强玻璃体中是否存在JG弛豫是解决这一争论的关键.

例子之二,对强玻璃体中JG弛豫行为的研究是认识JG弛豫是动力学均质还是异质这一问题的关键^[49].在这个问题上,以Williams和Watts等人为代表的一方与另一方研究学者之间的矛盾在于他们的观点在一定程度上都得到了研究结果的证实^[43,48~50].事实上,根据发现的脆性强度与玻松峰的关系^[118]、脆性与 α 弛豫分布图景的关系^[143]以及(5)式,可以考虑JG弛豫的空间特征在由强到脆的玻璃体之间可能存在某种变化趋势.解答这个问题需要对强和脆性玻璃体进行比较全面的研究,而不能只集中在脆性液体的探讨上.

例子之三,尽管CM模型被越来越多的实验结果所证实,但仍缺乏来自强玻璃体的直接证据.如图8所示,除了比较特殊的塑性晶体,强玻璃体中JG弛豫的 $\tau_{\beta}(T_g)$ 很难直接进行测量,CM模型则是通过脆的玻璃体的数据预测强玻璃体的 $\tau_{\beta}(T_g)$ ^[18].CM模型是否能够很好地符合强玻璃体中JG弛豫的特征,不仅是验证CM模型正确性的关键,同时也是理解JG弛豫本质的关键.

由上可知,许多关于JG弛豫的争论均来自于强玻璃体中难以观测到JG弛豫现象以及强玻璃体JG弛豫数据的缺乏^[7].对于强的液体,利用常规的实验手段如介电、力学、核磁共振光谱以及声子相关光谱等都无法直接观测到JG弛豫峰或者是肩峰;强玻璃所具有的网络结构开始弛豫的温度也往往受测量频

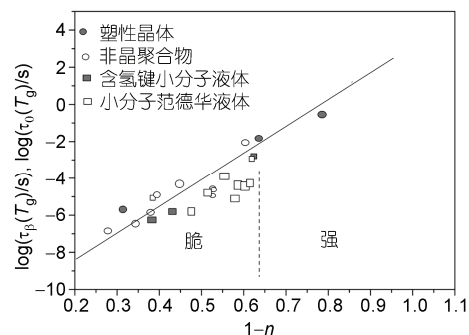


图8 根据CM模型计算得到的 $\tau_{\beta}(T_g)$,即 $\tau_{\beta}(T_g)$
单个的点表示根据介电实验测量的实验值^[18]

率的影响,而 JG 弛豫时间分布图景的宽度也无法测量^[4,5,14,49,144,145].正是这些因素给强玻璃的研究带来了困难.因此,迫切需要寻找其他合适的手段或方法来研究强玻璃体中的 JG 弛豫.最近,超快速冷却-等温退火-差热分析的方法被应用到强玻璃的 JG 弛豫上^[55].其基本思路是利用超快速冷却技术将液体的结构和势能态在某一假想温度 T_f (远高于 T_g)下冻结下来,然后从室温重新升温到 T_g 上,观察结构和势能态逐步变化.我们注意到,强玻璃体在整个温度范围内的黏度(α 弛豫)变化均符合 Arrhenius 方程,这意味着无论高温低温,如果 JG 弛豫行为对 α 弛豫行为的影响不大,则不论是超快速淬火还是普通冷却速度下得到的玻璃其结构弛豫激活能应该相同.如果不同,则可以为我们寻找 β 弛豫动力学和热力学特征打开了一扇窗户.因此,超快速冷却技术是研究强玻璃体中 β 弛豫行为重要且实用的手段^[55],利用它已经初步探测到典型强玻璃体 GeO_2 的 JG 弛豫.

另外,对金属玻璃液体的研究也是今后工作开展的方向之一.这不仅有利于完善玻璃转变理论框架,而且对于设计大尺寸或特殊功能的金属玻璃固体、实现金属玻璃的广泛应用也具有现实意义.如前所述,目前关于 JG 弛豫的大部分结论主要来自于对聚合物等非金属玻璃形成体的研究,对金属玻璃体系的研究才刚刚起步^[46].不同于非金属液体,金属材料由金属键结合的原子密堆排列形成,具有独特的结构和性质.例如,不同系列的金属玻璃液体其表征弛豫时间分布的拓展指数($1-n$)非常相似,都集中在 0.5 附近^[146],而分子液体的($1-n$)变化比较大,从 0.3 变化到 0.75.金属材料的突出结构特性之一在于类似球形的原子沿其中心轴的取向不会对原子间弹性偶极子的取向产生影响.随着在 JG 弛豫研究领域的不断深入,金属玻璃液体的这一特性就显得越发重要.例如,在 $\text{Zr}_{46.75}\text{Ti}_{8.25}\text{Cu}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27.5}$ 和 $\text{Ce}_{70}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{20}$ 的动态力学弛豫图谱上只存在过剩翘,而无明显的 JG 弛豫峰或肩峰出现^[147,148].这意味着过剩翘的出现是由于原子小角度的平动产生.因此,从某种意义上讲,与聚合物等非金属体系相比,金属玻璃体系是一个比较特别的体系.在研究 JG 弛豫的过程中,研究一些具有特殊结构或性质的体系往往对揭示 JG 弛豫的本质具有非常积极的作用.已有的成功例子有塑性晶体和刚性分子.正是利用刚性分子原子间

无自由体积的特性, JG 弛豫的特征之一,即整个分子的协同运动(而不是分子的某一部分的运动)才被人们了解并接受^[4,5].最近的研究结果也表明, $\text{Zr}_{46.75}\text{Ti}_{8.25}\text{Cu}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27.5}$ 大块金属玻璃的热力学弛豫行为具有典型性,大块金属玻璃是研究玻璃态物理时效问题的理想材料^[149].

金属玻璃体系通常被认为是具有中程或短程有序结构的团簇和团簇之间自由体积的集合.与聚合物相比,这种结构比较简单,因为聚合物通常具有支链官能团.已经证实,金属中团簇的性质往往决定了 α 弛豫的脆性强度的大小^[150],团簇的结构可以通过实验探测和用模拟方法得到.这使得我们自然地联想到是否团簇在 JG 弛豫行为中也扮演极其重要的角色,团簇的结构性质变化是否与弛豫机理之间有着内在的密切联系或规律.19 世纪 80~90 年代,Chen 和 Inoue 课题组曾对金属玻璃体系的焓弛豫图谱作了系列研究,并发现 T_g 温度下存在两个不同的弛豫过程^[151,152].研究表明,大块金属玻璃体系(如 Zr 基)的焓弛豫特征和非金属玻璃体系的焓弛豫特征比较相似,但对于边缘合金(如 Fe 基),其亚玻璃转变峰以及肩峰的存在比较明显^[153,154].低温弛豫过程似乎来源于金属原子-金属原子之间弱键的近程或中程重组,而高温弛豫行为则对应长程范围内具有强键结合的团簇重组.这些都为我们系统地去认识金属玻璃中 JG 弛豫的特性以及规律提供了宝贵的信息,也为下一步工作提出了问题,如金属玻璃中存在的低温弛豫过程究竟是不是 JG 弛豫行为,金属玻璃体系中 JG 弛豫如何随温度发生变化等.

4 结束语

综上所述,慢 β 弛豫早于 α 弛豫诱发了玻璃转变过程,决定了玻璃转变 α 弛豫的主要特征,是研究玻璃态物质新的而且极为重要的研究方向.到目前为止,关于慢 β 弛豫的热力学和动力学特征,以及与微观结构的关系尚未形成统一的理论,对金属玻璃体系和四面体网络结构玻璃体系的研究也刚刚开始.我们认为,对以下几个问题的思索与回答将是认识慢 β 弛豫本质的关键.(1) 什么样的微观结构作用主导慢 β 弛豫?(2) 就其对温度和压力依赖性而讲,慢 β 弛豫与主弛豫、高频弛豫过剩翘及玻松峰的内在联系是什么?(3) 热力学上,慢 β 弛豫是如何贡献于玻璃

转变的? (4) 慢 β 弛豫和玻璃成形能力的关联是什么? 对这些问题的回答, 必将为完善传统的玻璃转变理论
(5) 各种关于慢 β 弛豫的不同理论是否可以统一起来? 论框架奠定坚实的基础.

参考文献

- Greaves G N, Sen S. Inorganic glasses, glass-forming liquids and amorphizing solids. *Adv Phys*, 2007, 56: 1—166
- Cohen M H, Turnbull D. Molecular transport in liquids and glasses. *J Chem Phys*, 1959, 31: 1164—1169
- Adam G, Gibbs J H. On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids. *J Chem Phys*, 1965, 43: 139—146
- Johari G P, Goldstein M. Viscous liquids and the glass transition II. Secondary relaxations in glasses of rigid molecules. *J Chem Phys*, 1970, 53: 2372—2388
- Johari G P, Goldstein M. Viscous liquids and the glass transition III. Secondary relaxations in aliphatic alcohols and other nonrigid molecules. *J Chem Phys*, 1972, 55: 4245—4252
- Johari G P. *Relaxations in Complex Systems*. Springfield: U.S. Government Printing House, 1984
- Ngai K L, Paluch M. Classification of secondary relaxation in glass-formers based on dynamic properties. *J Chem Phys*, 2004, 120: 857—870
- Kudlik A, Tschirwitz C, Benkhof S, et al. Slow secondary relaxation process in supercooled liquids. *Europ Phys Lett*, 1997, 40: 649—654
- Heijboer J. *Physics of Non-crystalline Solids*. Amsterdam: North Holland, 1965
- Laupretre F, Virlet J, Bayle J P. Local motions between nonequivalent conformations in solid poly(cyclohexyl methacrylate): A variable-temperature magic-angle carbon-13 nuclear magnetic resonance study. *Macromolecules*, 1985, 18: 1846—1850
- Fytas G. Relaxation processes in amorphous poly(cyclohexyl methacrylate) in the rubbery and glassy state studied by photon correlation spectroscopy. *Macromolecules*, 1989, 22: 211—215
- Boyer R F. Mechanical motions in amorphous and semi-crystalline polymers. *Polymer*, 1976, 17: 996—1008
- Lewis L J, Wahnstrom G. Molecular-dynamics study of supercooled ortho-terphenyl. *Phys Rev E*, 1994, 50: 3865—3877
- Johari G P. Intrinsic mobility of molecular glasses. *J Chem Phys* 1973, 58: 1766—1770
- Pisignano D, Capaccioli S, Casalini R, et al. Study of the relaxation behaviour of a tri-epoxy compound in the supercooled and glassy state by broadband dielectric spectroscopy. *J Phys: Condens Matter*, 2001, 13: 4405—4419
- Schmidt-Rohr K, Kudlik A S, Beckham H W, et al. Molecular nature of the beta relaxation in poly(methyl methacrylate) investigated by multidimensional NMR. *Macromolecules*, 1994, 27: 4733—4745
- Rivera A, Rössler E A. Evidence of secondary relaxations in the dielectric spectra of ionic liquids. *Phys Rev B*, 2006, 73: 212201
- Ngai K L. Relation between some secondary relaxations and the α relaxations in glass-forming materials according to the coupling model. *J Chem Phys*, 1998, 109: 6982—6970
- Ngai K L, Capaccioli S. Relation between the activation energy of the Johari-Goldstein β relaxation and T_g of glass formers. *Phys Rev E*, 2004, 69: 031501
- Ngai K L, Tsang K Y. Similarity of relaxation in supercooled liquids and interacting arrays of oscillators. *Phys Rev E*, 1999, 60: 4511—4517
- Ngai K L. An extended coupling model description of the evolution of dynamics with time in supercooled liquids and ionic conductors. *J Phys: Condens Matter*, 2003, 15: S1107—S1125
- Ngai K L. Correlation between the secondary beta-relaxation time at T_g with the Kohlrausch exponent of the primary alpha relaxation or the fragility of glass-forming materials. *Phys Rev E*, 1998, 57: 7346—7349
- Kudlik A, Tschirwitz C, Blochowicz T, et al. Slow secondary relaxation in simple glass formers. *J Non-Cryst Solids*, 1998, 235-237: 406—411
- Kudlik A, Benkhof S, Blochowicz T, et al. The dielectric response of simple organic glass formers. *J Mol Struct*, 1999, 479: 201—218
- Richert R, Angell C A. Dynamics of glass-forming liquids V. On the link between molecular dynamics and configurational entropy. *J Chem Phys*, 1998, 108: 9016—9026
- Hansen C, Stickel F, Berger T, et al. Dynamics of glass-forming liquids III. Comparing the dielectric α - and β -relaxation of 1-propanol and o-terphenyl. *J Chem Phys*, 1997, 107: 1086—1093
- Pawlus S, Paluch M, Sekula M, et al. Changes in dynamic crossover with temperature and pressure in glass-forming diethyl phthalate. *Phys Rev E*, 2003, 68: 021503
- Angell C A. Formation of glasses from liquids and biopolymers. *Science*, 1995, 267: 1924—1926
- Murthy S N. Molecular relaxation and excess entropy in liquids and their connection to the structure of glass. *J Chem Phys*, 1995, 102: 8213—8220

- 30 Perez J, Cavaille J Y. Temperature dependence of the molecular dynamics in amorphous polymers through the rubber-glass transition. *J Non-Cryst Solids*, 1994, 172-174: 1028—1036
- 31 Arbe A, Richter D, Colmenero J, et al. Merging of the α and β relaxations in polybutadiene: A neutron spin echo and dielectric study. *Phys Rev E*, 1996, 54: 3853—3869
- 32 Hansen C, Stickel F, Richert R, et al. Dynamics of glass-forming liquids IV. True activated behavior above 2 GHz in the dielectric α -relaxation of organic liquids. *J Chem Phys*, 1998, 108: 6408—6415
- 33 Ngai K L, Capaccioli S. On the relevance of the coupling model to experiments. *J Phys Condens Matter*, 2007, 19: 205114
- 34 Gotze W, Sjogren L. Relaxation processes in supercooled liquids. *Rep Prog Phys*, 1992, 55: 241—376
- 35 Tsang K Y, Ngai K L. Dynamics of relaxing systems subjected to nonlinear interactions. *Phys Rev E*, 1997, 56: R17—R20
- 36 Colmenero J, Arbe A, Alegria A. Crossover from Debye to non-Debye dynamical behavior of the α relaxation observed by quasielastic neutron scattering in a glass-forming polymer. *Phys Rev Lett*, 1993, 71: 2603—2606
- 37 Zorn R, Arbe A, Colmenero J, et al. Neutron scattering study of the picosecond dynamics of polybutadiene and polyisoprene. *Phys Rev E*, 1995, 52: 781—795
- 38 Brand R, Lunkenheimer P, Loidl A. Relaxations and fast dynamics of the plastic crystal cyclo-octanol investigated by broadband dielectric spectroscopy. *Phys Rev B*, 1997, 56: R5713—R5716
- 39 Hensel-Bielowka S, Paluch M, Ziolo J, et al. Dynamics of sorbitol at elevated pressure. *J Phys Chem B*, 2002, 106: 12459—12463
- 40 Köpplinger J, Kasper G, Hunklinger S. Glass transition in chlorobenzene-decalin under pressure. *J Chem Phys*, 2001, 113: 4701—4706
- 41 Hensel-Bielowka S, Ziolo J, Paluch M, et al. The effect of pressure on the structural and secondary relaxations in 1,1'-bis(p-methoxy-phenyl) cyclohexane. *J Chem Phys*, 2002, 117: 2317—2323
- 42 Ngai K L. Do theories of glass transition that address only the α -relaxation need a new paradigm? *J Non-Cryst Solids*, 2005, 351: 2635—2642
- 43 Williams G, Watts D C. Molecular motion in the glassy state. The effect of temperature and pressure on the dielectric β relaxation of polyvinyl chloride. *Trans Faraday Soc*, 1971, 67: 1971—1979
- 44 Salmon P S, Barnes A C, Martin R A, et al. Glass fragility and atomic ordering on the intermediate and extended range. *Phys Rev Lett*, 2006, 96: 235502
- 45 Liu X F, Zhang B, Wen P et al. The slow β -relaxation observed in Ce-based bulk metallic glass-forming supercooled liquid. *J Non-Cryst Solids*, 2006, 352: 4013—4016
- 46 Zhao Z F, Wen P, Shek C H, et al. Measurements of slow β -relaxations in metallic glasses and supercooled liquids. *Phys Rev B*, 2007, 75: 174201
- 47 Döb A, Paluch M, Sillescu H, et al. Dynamics in supercooled polyalcohols: Primary and secondary relaxation. *J Chem Phys*, 2002, 117: 6582—6589
- 48 Johari G P. Plastic Deformation of Amorphous and Semi-crystalline Materials. Les Edition de Physique, France: Les Ullis, 1983
- 49 Johari G P. Localized molecular motions of β -relaxation and its energy landscape. *J Non-Cryst Solids*, 2002, 307-310: 317—325
- 50 Tanaka H. Two-order-parameter model of the liquids-glass transition III. Universal patterns of relaxations in glass-forming liquids. *J Non-Cryst Solids*, 2005, 351: 3396—3413
- 51 Goldstein M. Amorphous Materials. London: Wiley Interscience, 1972
- 52 Yue Y Z, Jensen S L, Christiansen J de C. Physical aging in a hyperquenched glass. *Appl Phys Lett*, 2002, 81: 2983—2985
- 53 Senapati H, Angell C A. Glass formation and anomalous annealing effects in the mixed oxyanion system $\text{AgI-Ag}_2\text{SO}_4\text{-Ag}_2\text{WO}_4$. *J Non-Cryst Solids*, 1991, 130: 58—66
- 54 Pappin A J, Hutchinson J M, Ingram M D. The appearance of annealing pre-peaks in inorganic glasses: New experimental results and theoretical interpretation. *J Non-Cryst Solids*, 1994, 584: 172—174
- 55 Hu L N, Yue Y Z. Secondary relaxation behavior in a strong glass. *J Phys Chem B*, 2008, 112: 9053—9057
- 56 Hornbøll L, Yue Y Z. Enthalpy relaxation of hyperquenched glasses and its possible link to α - and β - relaxations. *J Non-Cryst Solids*, 2008, 354: 350—354
- 57 Garwe F, Schönhals A, Lockwenz H, et al. Influence of cooperative α dynamics on local β relaxation during the development of the dynamic glass transition in poly(n-alkyl methacrylate)s. *Macromolecules*, 1996, 29: 247—253
- 58 Williams G, Watts C D. NMR: Basic Principles and Progress. Berlin: Springer-Verlag, 1971
- 59 Williams G. Molecular aspects of multiple dielectric relaxation processes in solid polymers. *Adv Polym Sci*, 1979, 33: 59—92
- 60 Richter D, Arbe A, Colmenero J, et al. Molecular motions in polyisobutylene: A neutron spin-echo and dielectric investigation. *Macromolecules*, 1998, 31: 1133—1143
- 61 Bergman R, Alvarez F, Alegria A, et al. The merging of the dielectric α - and β -relaxations in poly-(methyl methacrylate). *J Chem Phys*, 1998, 109: 7546—7555
- 62 Gómez D, Alegria A, Arbe A, et al. Merging of the dielectric α and β relaxations in glass-forming polymers. *Macromolecules*, 2001, 34:

503—513

- 63 Olsen N B. Scaling of β -relaxation in the equilibrium liquid state of sorbitol. *J Non-Cryst Solids*, 1998, 235-237: 399—405
- 64 Wagner H, Richert R. Equilibrium and non-equilibrium type β -relaxations: D-sorbitol versus o-terphenyl. *J Phys Chem B*, 1999, 103: 4071—4077
- 65 Hansen C, Richert R. Dipolar dynamics of low-molecular-weight organic materials in the glassy state. *J Phys: Condens Matter* 1997, 9: 9661—9671
- 66 Schröter K, Unger R, Reissig S, et al. Dielectric spectroscopy in the α - β splitting region of glass transition in poly(ethyl methacrylate) and poly(n-butyl methacrylate): Different evaluation methods and experimental conditions. *Macromolecules*, 1998, 31: 8966—8972
- 67 Casalini R, Fioretto D, Livi A, et al. Influence of the glass transition on the secondary relaxation of an epoxy resin. *Phys Rev B*, 1997, 56: 3016—3021
- 68 Capaccioli S, Corezzi S, Gallone G, et al. Dynamics of epoxies: A full dielectric analysis by wideband spectroscopy. *J Non-Cryst Solids*, 1998, 235-237: 576—579
- 69 Fujima T, Frusawa H, Ito K. Merging of α and slow β relaxation in supercooled liquids. *Phys Rev E*, 2002, 66: 031503
- 70 Nozaki R, Zenitani H, Minoguchi A, et al. Dielectric relaxation processes in water-in-sorbitol mixtures. *J Non-Cryst Solids*, 2002, 307-310: 349—355
- 71 Paluch M, Roland C M, Pawlus S, et al. Does the Arrhenius temperature dependence of the Johari-Goldstein relaxation persist above T_g ? *Phys Rev Lett*, 2003, 91: 115701
- 72 Gleim T, Kob W. The β relaxation dynamics of a simple liquid. *Eur Phys J B*, 2000, 13: 83—86
- 73 Kob W, Andersen H C. Testing mode-coupling theory for a supercooled binary Lennard-Jones mixture I: The van Hove correlation function. *Phys Rev E*, 1995, 51: 4626—4641
- 74 Fujara F, Geil B, Sillescu H, et al. Translational and rotational diffusion in supercooled orthoterphenyl close to the glass transition. *Zeitschrift für Physik B*, 1992, 88: 195—204
- 75 Cicerone M T, Ediger M D. Enhanced translation of probe molecules in supercooled o-terphenyl: Signature of spatially heterogeneous dynamics. *J Chem. Phys.*, 1996, 104: 7210—7218
- 76 Van M W, Underwood S M. Dynamic light scattering study of glasses of hard colloidal spheres. *Phys Rev E*, 1993, 47: 248—260
- 77 Torell L M, Borjesson L, Sokolov A P. The liquid-glass transition in a strong glass former. *Trans Theory Statist Phys*, 1995, 24: 248—260
- 78 Gibbs J H, Dimarzio E A. Nature of the glass transition and the glassy state. *J Chem Phys*, 1958, 28: 373—383
- 79 Angell C A. Structural instability and relaxation in liquid and glassy phases near fragile liquid limit. *J Non-Cryst Solids*, 1988, 102: 205—221
- 80 Hu L N, Bian X F, Wang W M, et al. Thermodynamics and dynamics of metallic glass formers: Their correlation for the investigation on potential energy landscape. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 13737—13742
- 81 Roland C M, Santangelo P G, Ngai K L. The application of the energy landscape model to polymers. *J Chem Phys*, 1999, 111: 5593—5597
- 82 Johari G P. Disorder, configurational relaxations and heat capacity of glasses. *Phase Transit*, 1985, 5: 277—300
- 83 Stillinger F H. A topographic view of supercooled liquids and glass formation. *Science*, 1995, 267: 1935—1939
- 84 Chakrabarti D, Bagchi B. Relationship between entropic bottleneck in free energy landscape, nonexponential relaxations and fragility of glass-forming liquids. arXiv: cond-mat/0303153v1
- 85 Chang I, Fujara F, Geil B, et al. Translational and rotational molecular motion in supercooled liquids studied by NMR and forced Rayleigh scattering. *J Non-Cryst Solids*, 1994, 172-174: 248—255
- 86 Schmidt-Rohr K, Spiess H W. Nature of nonexponential loss of correlation above the glass transition investigated by multidimensional NMR. *Phys Rev Lett*, 1991, 66: 3020—3023
- 87 Schneider U, Brand R, Lunkenheimer P, et al. The excess wing in the dielectric loss of glass-formers: A Johari-Goldstein beta-relaxation? *Phys Rev Lett*, 2000, 84: 5560—5563
- 88 Wagner H, Richert R. Dielectric beta relaxations in the glassy state of salol? *J Chem Phys*, 1999, 110: 11660—11663
- 89 Gregor D, Udayan M, Irwin O. Slow secondary relaxation in a free-energy landscape model for relaxation in glass-forming liquids. *Phys Rev E*, 1999, 59: 2067—2083
- 90 Vogel M, Rössler E. Slow β process in simple organic glass formers studied by one- and two-dimensional ^2H nuclear magnetic resonance I. *J Chem Phys*, 2000, 114: 5802—5815
- 91 Dyre J C, Olsen N B. Minimal model for beta relaxation in viscous liquids. *Phys Rev Lett*, 2003, 91: 155703
- 92 Marqués M I, Stanley H E. Relationship between fragility, diffusive directions and energy barriers in a supercooled liquid. *Physica A*, 2005, 345: 395—403
- 93 Donati C, Sciortino F, Tartaglia P. Role of unstable directions in the equilibrium and aging dynamics of supercooled liquids. *Phys Rev Lett*, 2000, 85: 1464—1467
- 94 Nave E La, Scala A, Starr F W, et al. Dynamics of supercooled water in configuration space. *Phys Rev E*, 2001, 64: 036102

- 95 Dixon P K, Wu L, Nagel S R, et al. Scaling in the relaxation of supercooled liquids. *Phys Rev Lett*, 1990, 65: 1108—1111
- 96 Leheny R L, Nagel S R. High-frequency asymptotic shape of the primary relaxation in supercooled liquids. *Euro Phys Lett*, 1997, 39: 447—452
- 97 Hensel-Bielowka S, Paluch M. Origin of the high-frequency contributions to the dielectric loss in supercooled liquids. *Phys Rev Lett*, 2002, 89: 025704
- 98 Schneider U, Brand R, Lunkenheimer P, et al. Excess wing in the dielectric loss of glass formers: A Johari-Goldstein β relaxation? *Phys Rev Lett*, 2000, 84: 5560—5563
- 99 Lei W. Relaxation mechanisms in a benzyl chloride-toluene glass. *Phys Rev B*, 1999, 43: 9906—9915
- 100 Chamberlin R V. Non-Arrhenius response of glass-forming liquids. *Phys Rev B*, 1993, 48: 15638—15645
- 101 Cavaille J Y, Perez J, Johari G P. Molecular theory for the rheology of glasses and polymers. *Phys Rev B*, 1989, 39: 2411—2422
- 102 Tanaka H. Origin of the excess wing and slow β relaxation of glass formers: A unified picture of local orientational fluctuations. *Phys Rev E*, 2004, 69: 021502—021511
- 103 Wang W H, Wen P, Liu X F. The excess wing of bulk metallic glass forming liquids. *J Non-Cryst Solids*, 2006, 352: 5103—5109
- 104 Lunkenheimer P, When R, Riegger T, et al. Excess wing in the dielectric loss of glass formers: Further evidence for a β -relaxation. *J Non-Cryst Solids*, 2002, 307-310: 336—344
- 105 Cummins H Z. Dynamics of supercooled liquids: excess wings, β peaks, and rotation—translation coupling. *J Phys: Condens Matter*, 2005, 17: 1457—1470
- 106 Jeong Y H, Nagel S R, Bhattacharya S. Ultrasonic investigation of the glass transition in glycerol. *Phys Rev A*, 1986, 34: 602—608
- 107 Lunkenheimer P, Loidl A. Dielectric spectroscopy of glass-forming materials: α -relaxation and excess wing. *Chem Phys*, 2002, 284: 205—219
- 108 Chamberlin R V. Mesoscopic mean-field theory for supercooled liquids and the glass transition. *Phys Rev Lett*, 1999, 82: 2520—2523
- 109 León C, Ngai K L. Rapidity of the change of the Kohlrausch exponent of the α -relaxation of glass-forming liquids at T_B or T_β and consequences. *J Phys Chem B*, 1999, 103: 4045—4051
- 110 Kaminska E, Kaminski K, Hensel-Bielowka S, et al. Characterization and identification of the nature of two different kinds of secondary relaxation in one glass-former. *J Non-Cryst Solids* 2006, 352: 4672—4678
- 111 Schroeder J, Lee M, Saha S K, et al. Raman scattering in glasses at high temperature: The Boson peak and structural relaxation kinetics in glasses. *J Non-Cryst Solids*, 1997, 222: 342—347
- 112 Terki F, Levelut C, Boissier M, et al. Low-frequency dynamics and medium-range order in vitreous silica. *Phys Rev B*, 1996, 53: 2411—2418
- 113 Buchenau U, Galperin Y M, Gurevich V L, et al. Anharmonic potential and vibrational localization in glasses. *Phys Rev B*, 1991, 43: 5039—5045
- 114 Fontana A, Rocca F, Fontana M P. Direct experimental determination of crossover frequency between phonon and fracton regimes and its scaling behavior in superionic silver borate glasses. *Phys Rev Lett*, 1987, 58: 503—506
- 115 Duval E, Boukenter A, Achibat T. Vibrational dynamics and the structure of glasses. *J Phys: Condens Matter*, 1990, 2: 10227—10234
- 116 Denisov Y V, Zubovich A A. Boson peak and medium-range order structure of alkali borate glasses. *Glass Phys Chem*, 2003, 29: 345—352
- 117 Giorgio P. On the origin of the boson peak. *J Phys: Condens Matter*, 2003, 15: S765—S774
- 118 Sudha S, Shankar P. Fragility and boson peak formation in a supercooled liquid. *Phys Lett A*, 2001, 286: 76—79
- 119 Scopigno T, Ruocco G, Sette F, et al. Is the fragility of a liquid embedded in the properties of its glass? *Science*, 2003, 302: 849—852
- 120 Gurevich V L, Parshin D A, Schober H R. Anharmonicity, vibrational instability, and the Boson peak in glasses. *Phys Rev B*, 2003, 67: 094203—094212
- 121 Scherer G W. Theories of relaxation. *J Non-Cryst Solids*, 1990, 123: 75—89
- 122 Hodge I M. Enthalpy relaxation and recovery in amorphous materials. *J Non-Cryst Solids*, 1994, 169: 211—266
- 123 Narayanaswamy O S. A model of structural relaxation in glass. *J Am Ceramic Soc*, 1971, 54: 491—498
- 124 Gardon R, Narayanaswamy O S. Stress and volume relaxation in annealing flat glass. *J Am Ceramic Soc*, 1970, 53: 380—385
- 125 Scherer G W, Rekhson S M. Viscoelastic-elastic composites I. General theory. *J Am Ceram Soc*, 1982, 65: 352—360
- 126 Ducroux J P, Rekhson S M, Merat F L. Structural relaxation in thermorheologically complex materials. *J Non-Cryst solids*, 1994, 172-174: 541—553
- 127 Rekhson S M, Ducroux J-P. *The Physics of Non-Crystalline Solids*. London: Taylor and Francis, 1992
- 128 Huang J, Gupta P K. Enthalpy relaxation in thin glass fibers. *J Non-Cryst Solids*, 1992, 151: 175—180
- 129 Giovambattista N, Angell C A, Sciortino F, et al. Glass-transition temperature of water: A simulation study. *Phys Rev Lett*, 2004, 93: 047801
- 130 Giovambattista N, Angell C A, Sciortino F, et al. Structural relaxation in the glass transition region of water. *Phys Rev E*, 2005, 72:

011203

- 131 Bershtein V A, Egorov V M. Differential Scanning Calorimetry of Polymers. New York: Ellis Horwood. 1994
- 132 Vyazovkin S, Dranca I. A DSC study of α - and β -relaxations in a ps-clay system. J Phys Chem B, 2004, 108: 11981
- 133 Hansen C, Richert R. Dipolar dynamics of low-molecular-weight organic materials in the glassy state. J Phys: Condens Matter, 1997, 9: 9661—9671
- 134 Yamamuro O, Oishi Y, Nishizawa M, et al. Enthalpy relaxation of glassy glycerol prepared by rapid liquid quenching. J Non-Cryst Solids, 1998, 235-237: 517—521
- 135 Muzeau E, Vigier G, Vassoille R. Physical aging phenomena in an amorphous polymer at temperatures far below the glass transition. J Non-Cryst Solids, 1994, 172-174: 575—579
- 136 Lunkenheimer P, Wehn R, Schneider U, et al. Glassy aging dynamics. Phys Rev Lett, 2005, 95: 055702
- 137 Sasabe H, Moynihan C T. Structural relaxation in poly(vinyl acetate). J Polym Sci Polym Phys Ed, 1978, 16: 1447—1457
- 138 Roe R J, Millman G M. Physical aging in polystyrene: Comparison of the changes in creep behavior with the enthalpy relaxation. Polym Eng Sci, 1983, 23: 318
- 139 Delin M, Rychwalski R W, Kubat J, et al. Physical aging time scales and rates for poly(vinyl acetate) stimulated mechanically in the T_g -region. Polym Eng Sci, 1996, 36: 2955—2967
- 140 Hornbøll L. Enthalpy relaxation of glass fibers. PhD Dissertation. Aalborg: Aalborg University, 2007
- 141 Bershtein V A, Egorov V M, Emelyanov Y A, et al. The nature of β -relaxation in polymers. Polymer Bull, 1983, 9: 98—105
- 142 Tanaka H. Reply to “Comment on ‘Origin of the excess wing and slow β relaxation of glass formers: A unified picture of local orientational fluctuations’”. Phys Rev E, 2004, 70: 063502
- 143 Böhmer R, Ngai K L, Angell C A, et al. Nonexponential relaxations in strong and fragile glass forming liquids. J Chem Phys, 1993, 99: 4201—4210
- 144 Hopkins I L, Kurkjian C R. Physical Acoustics. New York: Academic, 1965
- 145 Johari G P. Does water need a new T_g ? J Chem Phys, 2002, 116: 8067—8073
- 146 Wang L M, Liu R, Wang W H. Relaxation time dispersions in glass forming metallic liquids and glasses. J Chem Phys, 2008, 128: 164503
- 147 Wen P, Zhao D Q, Pan M X, et al. Relaxation of metallic $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$ bulk glass-forming supercooled liquid. Appl Phys Lett, 2004, 84: 2790—2792
- 148 Liu X F, Zhang B, Wen P, et al. The slow β -relaxation observed in Ce-based bulk metallic glass-forming supercooled liquid. J Non-Cryst Solids, 2006, 352: 4013—4016
- 149 闻平, 赵作峰, 汪卫华. 块体金属玻璃的物理时效——焓恢复研究. 中国科学 G 辑: 物理学 力学 天文学, 2008, 38: 373—380
- 150 Hu L N, Bian X F, Wang W M. Liquid fragility and characteristic of the structure corresponding to the prepeak of AlNiCe amorphous alloys. Acta Mater, 2004, 52: 4773—4781
- 151 Okumura H, Chen H S, Inoue A, et al. Two glass transitions in mechanical relaxation of a $La_{55}Al_{25}Ni_{20}$ amorphous alloy. J Non-Cryst Solids, 1992, 142: 165—170
- 152 Okumura H, Chen H S, Inoue A, et al. The observation of two glass transitions in the dynamic mechanical properties of a $La_{55}Al_{25}Ni_{20}$ amorphous alloy. J Non-Cryst Solids, 1992, 150: 401—407
- 153 Inoue A, Masumoto T, Chen H S. Enthalpy relaxation behavior of metal-metal (Zr-Cu) amorphous alloys upon annealing. J Mater Sci, 1985, 20: 4057—4068
- 154 Chen H S, Inoue A, Masumoto T. Two-stage enthalpy relaxation behavior of $(Fe_{0.5}Ni_{0.5})_{83}P_{17}$ and $(Fe_{0.5}Ni_{0.5})_{83}B_{17}$ amorphous alloys upon annealing. J Mater Sci, 1985, 20: 2417—2438